

有色金属系列职工培训教材

大型预焙槽炼铝 生产工艺与操作实践

李清 主编

 中南大学出版社

大型预焙槽炼铝生产 工艺与操作实践

主 编 李 清
副主编 王桂曾 李有国 吕森宝
彭 伟 宋 伟

中南大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

大型预焙槽炼铝生产工艺与操作实践/李清主编.
—长沙:中南大学出版社,2005.7
ISBN 7-81105-125-7

I. 大... II. 李... III. 预焙电解槽-炼铝-生产工艺 IV. TF821.327

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 066253 号

大型预焙槽炼铝生产工艺与操作实践

主编 李清

☐责任编辑 秦瑞卿

☐责任印制 汤庶平

☐出版发行 中南大学出版社

社址:长沙市麓山南路

邮编:410083

发行科电话:0731-8876770

传真:0731-8710482

☐印 装 湖南印刷一厂

☐开 本 730×960 1/16 ☐印张 15.25 ☐字数 269 千字

☐版 次 2005 年 8 月第 1 版 ☐2005 年 8 月第 1 次印刷

☐书 号 ISBN 7-81105-125-7/TF·007

☐定 价 20.00 元

图书出现印装问题,请与经销商调换

前 言

自从氧化铝冰晶石熔盐电解法炼铝发明以来,铝电解槽的发展,经历了从小型自焙阳极电解槽发展到大型预焙阳极电解槽,新的技术和新工艺不断的创新和改进,使铝电解工业在近几年得到了高速的发展,铝电解生产的各项技术指标有了很大的提高。为适应当今企业的发展需求,加强对技术工人的培训和职业技能鉴定的开展,我们结合大型预焙槽炼铝的生产工艺和实际操作需要,组织有关人员编写了这本书。

本书重点以大型中间下料预焙铝电解槽为主,其主要内容包括铝电解的生产工艺,铝电解生产的操作作业规程,铝电解的生产技术条件的稳定和保持,铝电解生产的管理,常见病槽和事故处理,电流效率和电能效率,铸造和烟气净化等。结合近几年我国新建的电流强度从 160 kA、200 kA、300 kA 到 350 kA 的大型预焙电解槽的生产实际,着重介绍了大型预焙电解槽的生产工艺和操作实践。并结合国家职业技能鉴定标准规范,对初级工、中级工、高级工、技师等应知应会内容也作了一定的叙述。在编写过程中,该书既注重了铝电解的基本理论,又强调了在生产过程中的实践性和实用性,内容的连贯统一性、通用性、系统性,对其生产工艺和生产操作的规范化、标准化、制度化、信息化等都作了一一介绍。

本书可作为铝电解厂生产技术人员参考用书,也可作为职业技能鉴定、职工培训用书和大中专学校教学参考用书。

本书在编写过程中,得到许多同行同仁的大力指导和帮助,并提出了许多宝贵的意见,其中王桂曾、李有国、吕森宝、彭伟、宋伟等同志也参加了本书的部分编写工作,在此表示诚挚的谢意。

由于现今大型铝电解槽新技术新工艺的发展很快,限于编者的水平,书中错误及不妥之处在所难免,真诚希望各位专家同行及读者给予批评指正。

编者

2005 年 5 月

目 录

第一章 铝电解的基本理论

- 1.1 铝的性质及用途 (1)
- 1.2 铝电解的基本理论知识 (3)

第二章 铝电解生产概况

- 2.1 铝电解生产工艺流程 (14)
- 2.2 铝电解所用原材料 (14)
- 2.3 铝电解厂的车间组成 (20)

第三章 铝电解槽的构造

- 3.1 铝电解槽的发展 (27)
- 3.2 铝电解槽的结构 (31)

第四章 铝电解槽的预热焙烧与启动

- 4.1 电解槽预热焙烧的目的和方法 (43)
- 4.2 新建系列槽预热焙烧启动前的准备 (48)
- 4.3 大型预焙槽的焙烧启动 (51)
- 4.4 铝电解槽启动 (56)

第五章 铝电解槽非正常期生产管理

- 5.1 启动初期的管理 (61)
- 5.2 启动后期的管理 (62)

第六章 铝电解槽的主要操作

- 6.1 阳极更换作业 (69)

6.2	出铝作业	(76)
6.3	熄灭阳极效应	(78)
6.4	抬母线作业	(81)
6.5	扎边部作业	(83)
6.6	捞炭渣作业	(84)
6.7	短路口作业	(85)
6.8	停槽作业	(85)

第七章 电解槽的常规测量

7.1	铝液、电解质水平的测量	(87)
7.2	电解槽的温度测量	(88)
7.3	初晶温度、过热度的测量	(89)
7.4	极距测量	(90)
7.5	炉底压降测量	(90)
7.6	阴极电流分布的测量	(91)
7.7	阳极电流分布的测量	(92)
7.8	炉底钢板温度的测量	(93)
7.9	阴极钢棒温度的测量	(94)
7.10	炉膛形状测量	(94)
7.11	炉底隆起的测量	(96)
7.12	取样作业	(97)

第八章 铝电解槽正常生产管理

8.1	正常生产的技术条件与参数	(99)
8.2	铝电解槽的正常生产管理	(107)

第九章 电解槽的病槽及常见事故处理

9.1	常见电解槽的病槽及处理	(121)
9.2	常见事故及处理	(128)

第十章 铝电解槽的破损与维护

10.1	铝电解槽的破损	(133)
10.2	铝电解槽阴极内衬的破损形式	(134)

10.3 阴极内衬破损的原因	(135)
10.4 延长阴极内衬使用寿命	(138)
10.5 破损槽的确认与维护	(140)

第十一章 铝电解生产的计算机控制

11.1 电解槽计算机控制的原理及应用	(143)
11.2 计算机的控制动作	(144)

第十二章 铝电解生产中的电流效率

12.1 铝的电化当量及理论产量	(151)
12.2 铝电解的电流效率	(152)
12.3 电流效率降低的主要原因	(156)
12.4 电磁现象对电流效率的影响	(161)
12.5 电流效率与工艺参数的关系	(163)
12.6 电流效率与操作管理的关系	(167)

第十三章 铝电解的电能消耗和能量平衡

13.1 电能效率	(171)
13.2 铝电解槽的电压平衡	(173)
13.3 铝电解槽的能量平衡	(175)
13.4 降低电能消耗的途径	(180)

第十四章 铝电解生产的经济核算

14.1 铝电解生产经济指标	(183)
14.2 电解生产原材料消耗计算	(185)
14.3 铸造生产指标的核算	(185)
14.4 铝锭产品的成本核算	(186)
14.5 降低成本的途径	(188)

第十五章 电解生产的管理

15.1 电解生产的管理原则	(190)
15.2 电解槽的现场管理	(193)

第十六章 铸造

- 16.1 原铝的净化 (212)
- 16.2 原铝配料 (213)
- 16.3 重熔用铝锭铸造工艺过程 (214)
- 16.4 原铝铸造机械设备 (216)

第十七章 铝电解干法净化及原料输送

- 17.1 铝电解槽烟气中的污染物 (222)
- 17.2 烟气净化的方法 (223)
- 17.3 烟气干法净化的主要设备 (225)
- 17.4 原料输送及电解槽供配料 (227)

附录 职业技能鉴定要求和内容 (230)

参考文献 (235)

第一章 铝电解的基本理论

1.1 铝的性质及用途

铝是地球上含量极丰富的金属元素，其蕴藏量在金属中居第二位。在地壳中含量低于氧和硅而位居第三位。由于铝的化学性质很活泼，因而在自然界里没有单质的金属铝存在，而是以含铝的各种化合物状态存在。铝的化合物在自然界中分布极广，含铝的矿物有 250 种，但在工业上有开采价值的铝矿，只有为数不多的几种。

铝是一种银白色的金属，具有一系列良好的性能。纯铝熔点为 $660\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，沸点为 $2\,500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

铝是一种很轻的金属。在常温下密度为 2.7 g/cm^3 ，即铝的质量为同体积水重的 2.7 倍，但约为钢、铜的质量的三分之一。在铝中加入少量的铜、镁、锰、铬、硅做成的合金，具有质轻强度大，可机加工性、物理和力学性能好，抗氧化能力强等一系列优良性能，从而使铝及铝合金在很多应用领域中被认为最为经济实用的结构材料之一。

铝有较好的抗腐蚀能力。暴露在空气中的铝块，很快氧化为一层致密的氧化铝薄膜，可防止铝进一步氧化。因而在大多数环境条件下，包括在空气、水（或盐水）、石油化学和很多化学体系中，铝能显示优良的抗腐蚀性能。

铝的导电性良好，只比金、银、铜差一点。铝的导电性随其纯度而有所不同，约为铜的导电率的 61%，但制造同样导电率的电线所使用的铝的质量只有铜的一半。因此铝广泛地用于电气、电子工业，如用来制造母线、电线、电动机、电容器等。

铝的导热性能也很好，导热率为银的一半，比铁的大三倍。铝合金的导热率是铜的 50% ~ 60%，所以工业上许多散热器、加热电器、热交换器等都是铝制成的。

铝的可塑性好,可以加工成各种型材,虽然纯铝极软且富延展性,但仍可靠冷加工及做成合金来使它硬化,用合金铝可以铸成形状复杂的零件,例如发动机的气缸体及外壳,精密仪表上的零件等。

铝是非铁磁性的,这对电气工业和电子工业而言是一重要特性。铝是不能自燃的,这对涉及装卸或接触易燃易爆材料的应用来说是重要的。铝无毒性,通常用于制造盛装食品和饮料的容器。它的自然表面状态具有宜人的外观,它柔软、有光泽,而且为了美观,还可着色或染上纹理图案。

铝的表面具有高度的反射性。辐射能、可见光、辐射热和电波都能有效地被铝反射,而阳极氧化和深色阳极氧化的表面可以是反射性的,也可以是吸收性的,抛光后的铝在很宽波长范围内具有优良的反射性,因而具有各种装饰用途及具有反射功能性的用途。

铝在工业中用途很广,从19世纪末开始,铝成为在工程应用中具有竞争力的金属,且风行一时。航空、建筑、汽车三大重要工业的发展,要求材料特性具有铝及其合金的独特性质,这就大大有利于这种新金属。自氧化铝-冰晶石熔盐电解诞生开始,世界上首批以内燃机为动力设备的车辆问世,随之而来的便是作为汽车业需用的、具有越来越大的工程价值的材料——铝及其合金对汽车工业的发展开始起重要的作用。

电气化也要求将大量质轻的导电金属铝用于长距离输送电,用于建造支撑架空电缆网络所需要的塔架,以便于发电厂传输电能。铝工业的发展还不只限于上述内容。铝在商业上应用于诸如镜框、门牌和餐用托盘之类的新颖物品。铝制的炊事用具也成为市场上的一类商品。现在,铝已发展成具有各种各样用途的材料,其范围之广足以使现代生活的各个侧面直接地受到铝的应用的影响。

铝最大的用途是在运输和建筑业。铝广泛地用在各种交通工具的制造上,在建筑业上,由于铝在空气中的稳定性和阳极处理后的极佳外观而受到很大的应用,高强度钢线补强的铝缆,厨房用具则是铝最早的用途,在今日仍为一个极为广大的市场。基于其化学抗药性,铝特别适合用在化学药品制造和储运的构件上,铝对氧的亲和力很高,故也大量用于钢和铁的除氧剂。世界上的产铝量集中于美国、俄罗斯、加拿大、澳大利亚、巴西、挪威,上列国家的产铝量占全球产量的60%以上。铝的供应来源除了原铝外,回收铝也占有很高的比例,回收铝又分为旧料回收(主要来源是饮料罐和汽车废件)、新料回收(加工过程中的铝屑)两种。由于环保意识升高,回收铝量年年创新高。

铝工业是产业关联度较高的产业,铝与原材料制造业和装备制造业的关系

非常密切。在我国,现有 124 个产业中,有 113 个部门使用铝产品,其中:在 101 个物质生产部门中,有 96 个产业部门消耗铝冶炼产品或压延产品;在 23 个非物质生产部门中,有 17 个产业部门消耗铝冶炼产品或压延产品。根据投入产出表测算,原材料制造业消耗铝产品总量占全部 124 个产业消耗量的 32.6%,装备制造产业消耗铝产品总量占全部 124 个产业消耗量的 58.3%,原材料制造业和装备制造产业合计消耗占 90.9%。

制造业包括消费品制造业、原材料制造业和装备制造业,而这些产业都是我国经济增长的发动机,产业结构优化的推动力。制造业加速发展,将会带动国民经济保持较长的高速增长期。预计我国在今后一定时间里,仍将处在工业化进程中。因此,作为工业基础的铝工业的发展状况就显得更加重要。我国经济将继续保持相对较高的增长率,一方面对铝工业的发展提供了巨大的需求空间,另一方面也更提高了铝工业在国民经济中的地位,增加了快速发展铝工业的紧迫性。

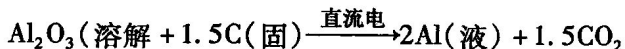
1.2 铝电解的基本理论知识

1.2.1 铝电解的基本原理

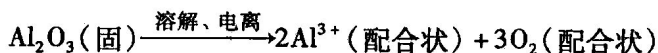
铝土矿石经过溶出,沉降分离,分解,焙烧等一系列工序处理得到固体氧化铝,作为铝电解的原料。固体氧化铝溶解在熔融冰晶石熔体中,形成具有良好的导电性均匀熔体,采用碳素材料做阴阳两极,当通入直流电后,即在两极上发生电化学反应,在阳极上得到气态物质,阴极上得到液态铝,其过程简单的描述为:

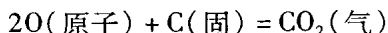
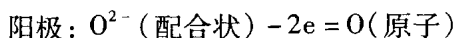
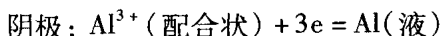
溶解的氧化铝 $\xrightarrow[960\text{ }^{\circ}\text{C}]{\text{通入直流电}}$ 液态铝(阴极) + 气态物质(阳极)

铝的工业生产全部采用活性阳极(炭阳极)。采用炭阳极生产时,随着电解过程的进行,阳极碳参与电化学反应,生成碳的化合物——二氧化碳(CO_2),反应式为:



其电极反应过程为:





依据此原理随着反应不断进行,电解质熔体中的氧化铝、固体碳阳极不断被消耗掉,因此,生产中需不断地向电解质熔体中添加氧化铝和补充碳阳极,使生产得以连续进行。冰晶石在原则上不消耗,但在高温熔融状态下会发生挥发损失和其他机械损失,因此,电解过程中也需做一定补充。除此之外,还需向反应过程供给大量的直流电,吨铝的直流电能消耗为 13000 ~ 15000 kW · h,以推动反应向生成铝的方向进行。

在实际生产中,阳极气体不完全是 CO_2 (二氧化碳),而是 CO_2 和 CO 的混合物,其中 CO 主要由电解过程中的副反应所产生,也称为二次气体。

1.2.2 铝电解质及其性质

铝电解生产中,连接阳极和阴极之间不可缺少的熔盐叫电解质。在电解过程中,液体电解质是保证电解过程能够进行的重要条件之一。液体电解质主要以冰晶石为溶剂以氧化铝为溶质而组成,其主要成分是冰晶石(占 85% 左右),还含有一定数量的其他有用成分和杂质,如氧化钠、氧化铁、氧化硅等。冰晶石的化学式为 Na_3AlF_6 ,此种配比的冰晶石称为正冰晶石。正冰晶石在常温下呈白色固体,其实测熔点约为 1010 °C,自然界中天然冰晶石的贮量极少,工业上所用冰晶石均为化学合成产品。

冰晶石中所含氟化钠摩尔数与氟化铝摩尔数之比称为冰晶石的摩尔比(俗称分子比),其表达式为:

$$\text{冰晶石的摩尔比 } N = \frac{\text{冰晶石中所含氟化钠摩尔数}}{\text{冰晶石中所含氟化铝摩尔数}} = \frac{n_{\text{NaF}}}{n_{\text{AlF}_3}}$$

工业上也将冰晶石中氟化钠与氟化铝的组成比用质量比表示其表达式为:

$$\text{冰晶石的质量比 } K = \frac{\text{冰晶石中所含氟化钠成分的质量}}{\text{冰晶石中所含氟化铝成分的质量}} = \frac{a_{\text{NaF}}}{b_{\text{AlF}_3}}$$

在关系上,摩尔比 = 质量比 × 2 即 $N = K \times 2$

摩尔比等于 3(质量比等于 1.5)的冰晶石形成的电解质称为中性电解质,摩尔比大于 3(质量比大于 1.5)的冰晶石形成的电解质称为碱性电解质,摩尔比小于 3(质量比小于 1.5)的冰晶石形成的电解质称为酸性电解质。目前铝工业上均采用酸性电解质生产。

铝电解质的性质,对铝电解生产十分重要。了解和掌握电解质的各种性

质,有助于指导实际生产条件的控制改善生产技术指标,提高生产效益。铝电解质的性质主要指电解质的初晶温度、密度、导电度、粘度、表面性质、挥发性等。下面分别介绍并叙述其与生产的关系。

1. 初晶温度

初晶温度是指混合物液体开始形成固态晶体的温度。熔点是晶体物质由固态转变为液态的温度,所以初晶温度与熔点的物理意义是不同的。

电解质的初晶温度与其物质结构有关,纯的正冰晶石的熔点为 $1010\text{ }^{\circ}\text{C}$,但在其中添加固体氧化铝形成冰晶石-氧化铝均匀熔体电解质后,其初晶温度随氧化铝含量增多而降低。当氧化铝的含量达到约 10% 时,中性铝电解质熔体的初晶温度达到最低点,约为 $960\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。电解质的摩尔比降低,其初晶温度也随之降低,但氧化铝的溶解量却会降低。

对于铝电解而言,由于熔盐电解必须在高于铝熔点的温度下进行,因此铝的熔点决定了熔盐电解的温度。在此前提之下,生产中需要电解质的初晶温度越低越好,这样可以降低工作温度(工作温度一般控制在初晶温度以上 $10\sim 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的范围)。另外为了降低能耗和对反应器材料及保温性能的要求,改善工人的工作环境,减小电解质的挥发损失,也希望在较低温度下进行电解,因此生产中一般力求降低电解质的初晶温度。

2. 密度

密度是指单位体积的某物质的质量,其单位为: g/cm^3 。

冰晶石在接近熔点处的密度为 $2.112\text{ g}/\text{cm}^3$,随着温度升高,密度呈线性降低。

在电解槽的正常生产过程中,槽内始终存在着两种不相互混合的液体层,上层是电解质,下层是液体铝。如果电解质的密度与液体铝的密度相同或接近,二者难以分层、分离,对生产则是极不利的。铝液和电解质的密度随着温度升高而降低,由于两者的性质不同,他们的密度随温度升高而下降的速度不同,这样就在同一电解温度下出现了密度差,从而保证两者能较好的分层。

影响电解质密度的因素较多,其中主要有电解质温度和添加物。电解质温度升高其密度减少;反之,温度降低,电解质密度增大。氧化铝含量增多,密度随之降低。而添加剂也可以改变熔盐电解质的密度。

在常用的各种添加剂中, MgF_2 和 CaF_2 使电解质密度增大,而添加 LiF 使电解质密度减小。 Al_2O_3 、 AlF_3 与电解质中的冰晶石反应生成体积庞大的络合离子,因而它们能使电解质密度减小。

熔融电解质的密度关系着电解质与产物的分离,希望二者密度不同,自然

分层,而且密度差愈大愈有利于生产。例如铝电解时电解质密度为 2.08 g/cm^3 ,而液态铝为 2.3 g/cm^3 ,铝水的密度比电解质大些,故沉于电解槽底部。生产中,为了增大密度差,应尽可能减小电解质的密度,以增大铝液与电解质的密度差,有利于铝液分离,提高电流效率。

3. 粘度

熔融电解质的粘度一般在 $1 \times 10^{-3} \sim 10 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 范围之内,数值是较低的。粘度除影响电导外,对熔盐电解过程影响很大。

电解质的粘度影响电化学反应中的各种传递过程,如电解质的流动、气体的析出、铝液的聚集、物料的沉降、电荷粒子的电迁移和扩散。

电解质温度降低,则粘度增大;反之,则粘度减小。工业铝电解所采用的是酸性电解质,它随着电解质分子比的降低,粘度减小,反之则增大。

各种添加剂对冰晶石熔体的粘度都有一定的影响。 Al_2O_3 、 MgF_2 、 CaF_2 均使粘度增大, Al_2O_3 的影响尤为突出。 AlF_3 、 LiF 使冰晶石熔体的粘度减小。

除加入添加剂可使粘度变化外,熔盐中加入微量的固体粉末,如阳极炭粒、氧化铝粉末等也影响粘度的大小。

4. 导电度

导电度也称为比电导或电导率,它是物体导电能力大小的标志,通常用比电阻(电阻率)的倒数来表示。显然,电解质的比电阻小,其导电度大,电解质的导电就好,相反则差。

一般来说,电解质的导电度随温度的升高而增加。纯冰晶石的导电度,随着温度升高,其导电度基本成线性增大。在电解质熔体中,随着氧化铝浓度的增加,电解质的导电度减小。

工业电解质的导电度除受电解质成分的影响外,还受以下方面的影响:

- (1) 电解质中的炭渣使电解质的电阻率增大。
- (2) 悬浮在电解质中的氧化铝以及杂质也使电阻率增大。

在实际生产中,可以采用添加剂改变熔盐电解质的导电度,同时要考虑各种因素的影响,力求提高电解质的导电度,降低电解质电阻,进而降低槽工作电压,有利于降低生产能耗。

5. 表面性质

(1) 表面张力: 抵消液体表面积的收缩,必须克服液体内部质点的引力而做功,我们把这个用来抵消表面单位长度上的收缩表面的力称为表面张力。

液相表面张力的大小不仅与自身性质有关,并且与相接触的相的性质也有关。相接触的介质有三类,即气相、液相和固相。液相-气相间的表面性质称

为表面张力；液相－液相间的表面性质通常称为界面张力；液相、固相间的表面性质通常用湿润性(湿润角大小)来表示。

生产中要求电解质与阳极气体之间有较强的表面张力，有利于阳极气体的逸出；要求电解质与铝液之间应有较大的界面张力，这样可以降低铝在电解质中的溶解速度，增大铝与电解质的分离速度。

(2)湿润性：液相对固相的湿润能力。液相对固相表面的湿润程度取决于其表面张力的 θ 大小，如果液相质点相互间的吸引力小于与之接触的固相质点的吸引力，则此液相在该固相表面上的张力就小，这样液相能够很好地湿润该固相，否则，湿润性不良。

固体的表面被液体湿润的程度可用湿润角“ θ ”表示。 $\theta > 90^\circ$ 表示液体对该固体的湿润性不良， θ 角越大，湿润性越差。 $\theta < 90^\circ$ 表示液体对该固体的湿润性好， θ 角越小，湿润性越好，如图 1-1 所示。

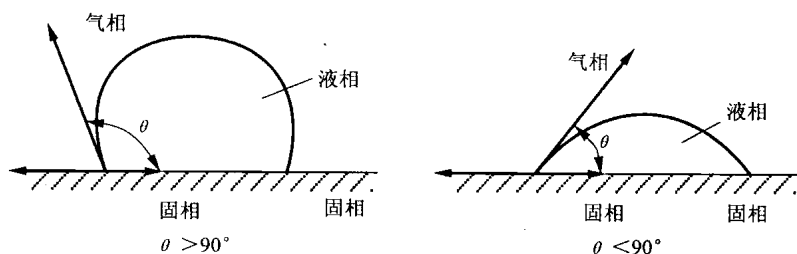


图 1-1 湿润性与湿润角的关系

生产中当阳极主反应是析气反应时，为了防止形成“气泡帘”，希望电解质在阳极表面有良好的润湿性；电解质对阳极的湿润性好，可以使阳极气体迅速脱离阳极表面，减小气膜电阻。但不宜太好，太好会造成电解质中的炭渣分离困难。在阴极，若只是析出液态金属，并无气体析出时，则希望液态金属能较好地湿润阴极表面，但又不希望电解质在电极表面的润湿性太好，因为只有这样才能有效地阻止电解质向阴极内衬中渗透，减轻炉底破损，增加阴极炭块的寿命，这本身就是一种矛盾，一定要控制得当才能实现。

6. 挥发性

物质的挥发性，一般是指液体在低于沸点的状态下，分子以气态逸出(蒸发)的程度。挥发性通常用物质的蒸气压来表示。某种液体在某一温度下的蒸气压力大，即说明其挥发性大，否则就小。蒸气压随温度升高而升高，到液体的沸点时，蒸气压与大气压相等，液体沸腾。

蒸气压对熔盐铝电解生产具有实际意义,因为蒸气压愈高,熔盐愈易蒸发,这样就引起熔盐电解质的挥发损失,而且增加了有害物的排放,造成对人体的危害和环境污染,同时增加了原材料的消耗,这对生产都是不利的。因此生产中要求电解质的挥发性要小。

实践测定,氟化盐的挥发损失占氟化盐消耗的 32%,它是电解质成分中挥发性最大的物质,为此在电解生产中为保持稳定的分子比必须定期向电解质中补充氟化铝。

7. 氧化铝在电解质中溶解度

氧化铝能溶解于冰晶石,这是构成冰晶石-氧化铝熔体的基础,但氧化铝的溶解度小又是该熔体的缺点之一。氧化铝在冰晶石中的溶解度,一般在 10% 左右,但是铝电解往往还添加了各种添加剂,如 AlF_3 , MgF_2 , CaF_2 , LiF 等,其结果是它们加入到熔体中,都存在一个共同的缺点,即使得氧化铝在冰晶石熔体中的溶解度降低。目前,大型预焙解采用低分子比,低电解温度,低氧化铝溶度(2% 左右)和勤加工少小料的原则以确保固体氧化铝不至沉于槽底形成炉底沉淀。

1.2.3 添加剂对电解质性质的影响

在铝电解生产中为了改善电解质的性质,有利于生产通常向电解质中添加各种添加剂,以达到提高电流效率,降低能耗的目的。

能满足电解生产添加剂的条件为:

- (1)在电解过程中不参与电化学反应,以免电解出其他元素而影响铝的纯度;
- (2)能够对电解质的性质有所改善;
- (3)对氧化铝溶解度的影响不能太大,吸水性和挥发性要小;
- (4)来源广泛,价格要低廉等。

目前还未找到能够同时满足上述要求的添加剂。能够部分满足上述要求的添加剂有氟化铝(AlF_3)、氟化钙(CaF_2)、氟化镁(MgF_2)、氟化锂(LiF)、氯化钠(NaCl)。在工业上常使用的是氟化铝、氟化钙、氟化镁和氟化锂。

这几种常用添加剂都具有降低电解质初晶温度的优点,这对铝电解生产极为有利,但又各具有其他优点和缺点。氟化铝的最大缺点是增大电解质的挥发损失,从而恶化工人劳动条件,在早期无烟气集中收集和处理的自焙电解槽上不能大量使用,一般将电解质分子比控制在 2.6 左右。近年发展起来的大型密闭中间下料预焙槽,电解烟气可以集中收集和净化,从而扩大了氟化铝的应

用。对于密闭型大型预焙槽，电解质分子比一般都控制在 2.6 以下，有些已达到 2.2 左右（氟化铝过量近 10%）。氟化钙在降低电解质初晶温度方面稍逊于其他几种，但氟化钙货源充足（一般使用天然萤石稍做加工即可），价格低廉，故应用十分普遍。氟化镁也是较为理想的一种添加剂，在我国各电解铝厂使用较多。氟化锂因其价格昂贵，这在一定程度上使其应用受到限制。常用的这几种添加剂共同的缺点是降低氧化铝在电解质中的溶解度和溶解速度。生产中为了减少其危害，通常采用低氧化铝浓度生产，使电解质中氧化铝浓度远未达到饱和状态，这样可以保证固体氧化铝能及时溶解。

生产中为了有效地改善电解质的性质，通常将几种添加剂配合使用，控制其含量，尽量发挥各自的优点，避开其缺点，这在生产实践中已收到良好效果。目前较为普遍的是将氟化铝、氟化钙、氟化镁等添加剂同时使用，其总量控制在 12% 左右，这样可使电解质初晶温度降低到 930 °C 左右，其他物理性质也不受到明显的恶化。将电解生产工作温度控制在 940 ~ 950 °C 范围内，能够获得较好的生产技术经济指标。

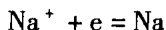
1.2.4 两极副反应

在铝电解过程中，除了前面讲的两极主反应外，同时在两极上还发生着一些复杂的副反应。这些反应的发生以及生成速率都将直接或间接地对生产技术指标产生重要影响：或降低电流效率，或增加电耗，或破坏槽子的正常运行状态，或对电解槽的寿命产生严重影响，给生产带来不利的影响。

1. 阴极副反应

(1) 铝的溶解反应 金属铝可部分地溶解在冰晶石熔体中。当把一块铝加入到清澈透明的冰晶石熔体中时，立即可发现雾状的液流从铝块上散发出来，溶液逐渐变浑浊。在电解过程中，处于高温状态下的阴极铝液和电解质的接触面上，必然也有析出的铝溶解在电解质中去。

(2) 金属钠的析出 前已述及，在阴极的主反应是析出铝而不是钠，因为钠的析出电位比铝的低。但是，随着温度升高，电解质分子比增大，氧化铝浓度减小，以及阴极电流密度提高，钠与铝的析出电位差越来越小，而有可能使钠离子与铝离子在阴极上一起放电，析出金属钠：



析出的钠少部分溶解在铝中，剩下的一部分被阴极碳素内衬吸收，一部分以蒸气状态挥发出来，在电解质表面被空气或阳极气体所氧化，产生黄色火焰。

(3) 碳化铝的生成 在高温条件下铝可与碳发生反应生成碳化铝。